

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b><br><b>A61K 7/06</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale: WO 97/35541</b><br><b>(43) Date de publication internationale: 2 octobre 1997 (02.10.97)</b>  |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR97/00335<br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 25 février 1997 (25.02.97)<br><br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>96/03814 27 mars 1996 (27.03.96) FR<br><br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL<br>[FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).<br><br><b>(72) Inventeurs; et</b><br><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> SEBAG, Henri<br>[FR/FR]; 26, rue Erlanger, F-75016 Paris (FR). MOUGIN,<br>Nathalie [FR/FR]; 28, rue Merlin, F-75011 Paris (FR).<br>LION, Bertrand [FR/FR]; 2, rue Denis-Papin, F-93190<br>Livry-Gargan (FR). MONDET, Jean [FR/FR]; 90, rue<br>Roger-Lemaire, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR).<br><br><b>(74) Mandataire:</b> MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue<br>du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).   |           | <b>(81) Etats désignés:</b> BR, CA, CN, JP, KR, US, brevet européen<br>(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,<br>MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| <b>(54) Title:</b> COSMETIC USE OF COPOLYMERS WITH A RIGID HYDROPHILIC BACKBONE GRAFTED BY FLEXIBLE HYDROPHOBIC MACROMONOMERS, AND COMPOSITIONS THEREFOR<br><br><b>(54) Titre:</b> UTILISATION EN COSMETIQUE DE COPOLYMERES A SQUELETTE HYDROPHILE ET RIGIDE, GREFFES PAR DES MACROMONOMERES HYDROPHOBES ET FLEXIBLES; COMPOSITIONS MISES EN OEUVRE<br><br><b>(57) Abstract</b><br><p>The use of a graft copolymer in and for preparing cosmetic and dermatological compositions is disclosed. Said copolymer has a backbone (S) consisting of a hydrophilic copolymer with a glass transition temperature T<sub>g</sub> above 25 °C produced by free-radical polymerisation or polycondensation and comprising, on the chain of the backbone (S), at least one graft consisting of a hydrophobic macromonomer (M) with a glass transition temperature T<sub>g</sub> below 25 °C. Corresponding cosmetic or dermatological compositions are also disclosed.</p><br><b>(57) Abrégé</b><br><p>La présente invention a pour objet l'utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère greffé dont le squelette (S) est constitué d'un copolymère hydrophile, de température de transition vitreuse T<sub>g</sub> supérieure à 25 °C, obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette (S) au moins un greffon constitué d'un macromonomère (M) hydrophobe et de température de transition vitreuse T<sub>g</sub> inférieure à 25 °C ainsi que les compositions cosmétiques ou dermatologiques mises en oeuvre.</p> |           |   |

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

UTILISATION EN COSMETIQUE DE COPOLYMERES A SQUELETTE  
HYDROPHILE ET RIGIDE, GREFFES PAR DES MACROMONOMERES  
HYDROPHOBES ET FLEXIBLES ; COMPOSITIONS MISES EN OEUVRE

5 La présente invention a trait à l'utilisation de copolymères à squelette, rigide et hydrophile, obtenus par polymérisation radicalaire ou polycondensation et greffés par des macromonomères, flexibles et hydrophobes dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques ainsi que les compositions mises en oeuvre.

10

Pour de nombreuses applications cosmétiques, notamment celles destinées au traitement et au soin des cheveux, de la peau ou des cils, on utilise des polymères susceptibles, après application sur le support à traiter et séchage, de former un dépôt ayant des propriétés mécaniques et des propriétés d'adhésion. On recherche dans  
15 cette optique des polymères à caractère hydrophile pour s'éliminer facilement sous l'action d'une solution aqueuse de tensioactifs. On recherche parallèlement à obtenir un dépôt hydrophobe en surface pour, d'une part, résister à l'humidité environnante notamment un dépôt non-hydrascope au toucher, un dépôt résistant à la pluie (applications capillaires ou pour la peau) ou un dépôt résistant au liquide lacrymal  
20 (mascaras). D'autre part, on recherche un dépôt hydrophobe pour apporter des propriétés cosmétiques telles que la douceur au toucher généralement conférés par les substances hydrophobes en cosmétique.

Pour réunir toutes ces caractéristiques, on mélange en général des polymères  
25 d'hydrophilie et d'hydrophobicité différentes ou bien on associe à un polymère hydrophile une substance hydrophobe. Il est généralement difficile de contrôler parfaitement la stratification de ces mélanges après séchage du dépôt pour obtenir à la fois de bonnes propriétés mécaniques et d'adhésion et une surface hydrophobe.

30 Un autre problème relatif aux polymères de dépôt se pose dans le domaine du capillaire, en particulier dans le cadre des produits pour le maintien ou la fixation des cheveux. En effet, il est souvent difficile d'adapter les propriétés du polymère devant se déposer pour obtenir à la fois une bonne fixation de la chevelure, une bonne tenue de cette fixation et une élimination facile au peignage ou au brossage. En effet, pour  
35 réaliser une bonne fixation des cheveux, on plastifie le polymère fixateur pour ramener

2

sa température de transition de phase à la température ambiante. On obtient alors dans ces conditions une élimination difficile au brossage ou au peignage.

5 L'un des objectifs de la présente invention est donc d'utiliser dans des compositions cosmétiques ou dermatologiques des polymères ayant des propriétés filmogènes satisfaisantes, qui soient hydrophobes en surface et pouvant facilement s'éliminer sous l'action d'une solution aqueuse de tensioactifs.

10 Un autre objectif de l'invention est d'utiliser dans et pour la préparation de compositions capillaires de coiffage des polymères ayant à la fois des caractéristiques de fixation importantes résistant bien à de faibles sollicitations mécaniques et une bonne rigidité sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un plastifiant ou du moins avec de faibles quantités de plastifiant, pour s'éliminer ensuite très facilement au brossage ou au peignage.

15 La Demanderesse a découvert de manière surprenante que ces objectifs pouvaient être atteints en utilisant dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, des copolymères greffés particuliers dont le squelette est hydrophile et rigide, constitué d'un copolymère obtenu par polymérisation radicalaire ou par  
20 polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette au moins un greffon macromonomère flexible et hydrophobe.

La présente invention a pour objet l'utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère greffé dont le  
25 squelette (S) est constitué d'un copolymère hydrophile, de température de transition vitreuse  $T_g$  supérieure à 25°C, obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette (S) au moins un greffon constitué d'un macromonomère (M) hydrophobe et de température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à 25°C.

30 La présente invention concerne également des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un copolymère greffé dont le squelette est constitué d'un copolymère (S) hydrophile, de température de transition vitreuse  $T_g$  supérieure à 25°C, obtenu par polymérisation  
35 radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette au moins

3

un greffon constitué d'un macromonomère (M) hydrophobe et de température de transition vitreuse T<sub>g</sub> inférieure à 25°C.

D'autres objets apparaîtront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

5

On entend par «copolymère hydrophile» dans tout le texte de la description, tout copolymère soluble ou dispersible dans l'eau, les alcools inférieurs (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou les mélanges d'eau et d'alcool(s) inférieur(s).

10 On entend par «polymère hydrophobe» dans tout le texte de la description, tout polymère insoluble dans l'eau, les alcools inférieurs (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou les mélanges d'eau et d'alcool(s) inférieur(s).

On entend par «macromonomère» dans tout le texte de la description, tout oligomère  
15 comportant sur une seule extrémité, soit un groupe à insaturation éthylénique susceptible de polymériser par voie radicalaire avec les monomères constituant le squelette (S) du copolymère de l'invention et de se greffer sur la chaîne polymérique du squelette (S) ; soit un groupe fonctionnel réactif susceptible de réagir avec les monomères (A) et (B) du squelette (S) ou bien avec le squelette (S) préalablement  
20 formé.

Les macromonomères (M) greffés par liaison covalente sur la chaîne polymérique du squelette (S) des copolymères de l'invention, sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères hydrocarbonés, hydrofluorocarbonés ou fluorocarbonés ayant une  
25 température de transition vitreuse T<sub>g</sub> inférieure à 25°C.

Les macromonomères (M) ont une température de transition vitreuse T<sub>g</sub> de préférence inférieure ou égale à 10°C et plus particulièrement inférieure ou égale à 0°C.

30

Les macromonomères (M) sont de plus hydrophobes, c'est-à-dire insolubles dans l'eau et ont une tension de surface généralement inférieure ou égale à 40 dyne/cm à 20°C.

Ils présentent de préférence un poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 200 à 20 000.

Parmi les macromonomères (M) greffés sur les copolymères de l'invention, on peut  
5 citer :

- (a) les polymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en  $C_2-C_{18}$ , de  $T_g$  inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal choisi parmi vinyle, allyle, méthallyle, (méth)acryloyle, éthacryloyle, vinylbenzoyle, vinylbenzyle, alcényle en  $C_1-C_4$ , cycloalcényle en  $C_1-C_6$ , ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant (telle que  
10 -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, anhydride) ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation (telle que diol, diamine, diacide carboxylique), parmi lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate de butyle) à extrémité monométhacrylate tels que les produits vendus sous le nom par la société  
15 TOA GOSEI ; les macromonomères de poly(acrylate de butyle) à extrémité monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité monoacrylate ou monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly (méthacrylate de stéaryle) ;
- (b) les polyoléfines de  $T_g$  inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation, parmi lesquels on peut citer en particulier :  
25 les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les macromonomères de polybutadiène ; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polyoléfine à chaîne très courte comme par exemple les  
30 macromonomères de polybutadiène hydrogéné ou de polyisoprène hydrogéné ne comportant que 3 ou 4 motifs répétitifs, et plus particulièrement l'acrylate ou le méthacrylate de phytol (tétraméthyl 3, 7 11, 15-2 hexadécène-1-ol).
- (c) les polymères vinyliques de  $T_g$  inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir

5

avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;

(d) les polymères ou copolymères de monomères fluorés ou perfluorés, de T<sub>g</sub> inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une  
5 fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation, parmi lesquels on peut citer en particulier les homopolymères ou copolymères de (méth)acrylate de perfluoroalkyle ;

(e) les polyesters de T<sub>g</sub> inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à  
10 insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation, parmi lesquels on peut citer en particulier les polyesters aliphatiques constitués de longues séquences carbonées comme les polyesters d'acide 12-hydroxystéarique, les polysébaçates de diols  
15 aliphatiques constitués de longues séquences carbonées (par exemple hexanediol).

Les macromonomères (M) sont présents dans la composition des copolymères de l'invention dans une proportion allant de préférence de 1 à 60% en poids par rapport au poids total du copolymère greffé.

20

Les copolymères greffés conformes à la présente invention, présentent de préférence un poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 10 000 à 5 000 000.

25 Ils sont en général hydrophiles à savoir solubles ou dispersibles dans les milieux aqueux, les milieux alcooliques ou hydroalcooliques à base d'alcools inférieurs. Ils peuvent être non-ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères ; les groupes ioniques étant situés préférentiellement dans la structure du squelette (S) pour apporter l'hydrophilie.

30

Le squelette (S) des copolymères de l'invention ont une température de transition de phase T<sub>g</sub> supérieure à 25°C et de préférence supérieure ou égale à 35°C.

Le squelette (S) des copolymères de l'invention est constitué d'un copolymère obtenu  
35 par polymérisation radicalaire ou par polycondensation.

Le squelette (S) obtenu par voie radicalaire, résulte, de préférence, de la polymérisation :

- 5 (a) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (A) à insaturation éthylénique, et  
(b) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (B) polaires et hydrophiles, à insaturation éthylénique ; les monomères (A) et (B) étant choisis de telle sorte que la température de transition de phase Tg du squelette (S) soit supérieure à 25°C.

10

Les monomères du type (A) sont choisis par exemple dans le groupe constitué par :

- les esters ou les amides acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés ou cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le  
15 (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le tertio-butyl acrylamide ;  
- les esters ou amides vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés ou cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate  
20 de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;  
- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué ;  
- les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés ;  
- leurs mélanges.

- 25 Les monomères du type (B) de l'invention sont choisis parmi les monomères hydrophiles et polaires à insaturation éthylénique anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ou leurs mélanges.

Parmi les monomères (B) anioniques, on peut citer :

- 30 - les monomères comportant au moins une fonction acide, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée tels que les mono acides carboxyliques comme les acides acrylique, méthacrylique, crotonique ; les diacides carboxyliques ou les anhydrides d'acide ainsi que leurs monoesters ou monoamides comme l'anhydride maléique sous forme de diacide, de monoester ou monoamide,  
35 l'acide itaconique ;



- les monomères comportant au moins une fonction acide sulfonique, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée tels que l'acide vinyl- ou styrène sulfonique, l'acide acrylamido-2 méthylpropane-2 sulfonique ;
- les monomères comportant au moins une fonction acide phosphorique ou phosphonique, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

Les monomères anioniques (B) sont de préférence partiellement ou totalement neutralisés par un composé monobasique telle qu'une base minérale comme la soude ou la potasse, ou un aminoalcool par exemple pris dans le groupe constitué par l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 (AMP), la triéthanolamine, la triisopropanolamine (TIPA), la monoéthanolamine, la tri[(hydroxy-2) propyl-1 amine, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 (AMPD), l'amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3.

Parmi les monomères (B) cationiques, on peut citer :

- les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium.

Les monomères cationiques (B) sont de préférence partiellement ou totalement neutralisés par un acide organique minéral ou organique tel que les acides chlorhydrique, acétique, lactique ou glycolique ou bien partiellement ou totalement quaternisés par un halogénure d'alkyle, de cycloalkyle, d'aryle ou un dialkylsulfate (diméthyl- ou diéthylsulfate).

Parmi les monomères (B) amphotères, on peut citer les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium) ou par des sultones cycliques (propane sultone).

Parmi les monomères (B) non-ioniques, on peut citer :

- les (méth)acrylate d'hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que (méth)acrylate de 2-hydroxy éthyle, (méth)acrylate de 2-hydroxy propyle,

8

- les acrylamides tels que acrylamide, méthacrylamide, les dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth) acrylamides ;
  - la N-vinylpyrrolidone ;
  - les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol à
- 5 extrémité hydroxyle ou éther.

Le squelette (S) obtenu par polycondensation résulte, de préférence, de la réaction :

- (a) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (A') polycondensable et éventuellement
- 10 (b) d'un monomère ou un mélange de monomères (B') polycondensable avec le ou les monomères (A') portant au moins un groupe fonctionnel hydrophile apportant la solubilité ou la dispersibilité dans l'eau, les milieux alcooliques ou les milieux hydroalcooliques ; les monomères (A') et (B') étant choisis de telle sorte que la température de transition de phase Tg du squelette (S) soit supérieure à 25°C.

15

Les squelettes (S) du type polycondensat sont choisis par exemple parmi les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes ou les polyesteramides.

- Les copolymères greffés conformes à l'invention peuvent être obtenus par
- 20 copolymérisation directe radicalaire de monomères (A) et (B) tels que définis ci-dessus constituant le squelette (S) et d'un macromonomère (M) présentant sur une seule extrémité un groupe à insaturation éthylénique copolymérisable avec les monomères (A) et (B).

- 25 La polymérisation directe radicalaire peut être faite alors en solution dans un solvant commun ou un mélange de solvants communs. Elle peut également être effectuée en milieu hétérogène, en particulier en suspension ou en émulsion dans l'eau ; le macromonomère étant dissous dans le mélange avec les monomères (A) et (B) tels que définis ci-dessus.

- 30 Lorsque le squelette (S) est un polycondensat tel qu'un polyester, un polyamide, un polyuréthane ou un polyesteramide, les copolymères greffés conformes à l'invention peuvent être obtenus par polycondensation directe de monomères (A') et (B') tels que définis ci-dessus constituant le squelette (S) et d'un macromonomère (M) présentant sur une seule extrémité deux fonctions réactives terminales (par exemple diol,

diamine, diacide carboxylique, anhydride d'acide) susceptible de polycondenser avec les monomères (A') et (B').

La polycondensation directe peut être réalisée en solution, en dispersion ou en milieu  
5 fondu selon une réaction du type estérification, amidification, transestérification ou transamidification.

Enfin, les copolymères greffés conformes à l'invention peuvent être aussi obtenus en faisant réagir le copolymère du squelette (S), préalablement synthétisé, avec un  
10 macromonomère (M) présentant une fonction terminale réactive appropriée susceptible d'interagir avec le squelette (S) de préférence monofonctionnelle (amine, alcool, acide carboxylique, anhydride, époxy...). La réaction est généralement effectuée en solution ou dans un milieu fondu.

15 Les compositions cosmétiques et dermatologiques selon l'invention contiennent donc dans un support cosmétiquement acceptable les polymères tels que décrits ci-dessous, pour des applications aussi variées que celles rencontrées par exemple dans le domaine du capillaire, du maquillage ou bien encore des soins de la peau, ou de tout autre domaine cosmétique dans lequel l'utilisation d'une substance filmogène est  
20 désirable ou recherchée.

Les copolymères greffés selon l'invention peuvent être utilisés seuls comme agent filmogène ou bien comme additif à des agents filmogènes conventionnels dans et pour  
la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques.

25

Parmi les applications préférentiellement visées par la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner :

- le domaine des produits capillaires (lavage, soin ou beauté des cheveux), où les compositions selon l'invention, peuvent se présenter sous forme d'aérosols, de  
30 mousse, de shampooings, d'après-shampooings, de lotions ou de gels coiffants ou traitants, laques ou lotions de mise en forme ou de mise en plis ou encore de fixation.
- le domaine des produits de maquillage, en particulier pour le maquillage des ongles, des cils ou des lèvres, où les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de vernis à ongle ; de mascaras ou de eye-liners ; de rouges à lèvres.

10

- dans le domaine des produits de soin de la peau (crèmes, laits, lotions, masques, sérums, produits solaires).

5 La concentration en copolymère greffé dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention est généralement comprise entre 0,1 et 50%, et de préférence entre 1 et 30% en poids total de la composition. Elle varie selon l'application cosmétique ou dermatologique envisagée.

10 Dans le cas des vernis à ongles, cette proportion est en général supérieure ou égale à 30% en poids lorsque le copolymère de l'invention est utilisé seul comme agent filmogène.

15 Le support cosmétiquement acceptable des compositions selon l'invention est de préférence constitué d'eau, d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien d'un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

20 Parmi ces solvants organiques, on utilise plus particulièrement les alcools inférieurs en  $C_1$ - $C_4$  tels que l'éthanol.

Les copolymères greffés selon l'invention sont dissous ou en dispersion dans le support des compositions de l'invention.

25 Les compositions peuvent en outre, et bien entendu, contenir divers adjuvants destinés à la rendre acceptable dans une application cosmétique particulière.

30 Les compositions selon l'invention peuvent contenir des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les corps gras tels que les huiles minérales, végétales animales ou de synthèse, les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, des solvants organiques, des agents épaississants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des humectants, des agents traitants (agents anti-chute, anti-pelliculaire,...), des antiperspirants, des agents alcalinisants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des colorants, des pigments, des parfums, des plastifiants, des conservateurs, des polymères organiques anioniques,

non-ioniques ou amphotères compatibles avec les copolymères greffés de l'invention et des agents propulseurs lorsque les compositions se présentent sous forme aérosol.

5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 L'invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques telles que la peau, les cheveux, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières une composition telle que définie ci-dessus.

15 Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

#### **EXEMPLES DE 1 A 6 DE PREPARATION**

20 **EXEMPLE 1** : Préparation d'un télomère poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à terminaison OH et de poids moléculaire 1150

25 Dans un réacteur avec barbotage d'azote, réfrigérant, agitation mécanique centrale, thermomètre, on introduit successivement : 52,1g d'acrylate d'éthyl-2 hexyle, 100g de tétrahydrofurane, 3,9g de mercaptoéthanol et 0,5g d'azobisisobutyronitrile. On homogénéise sous agitation à température ambiante avec barbotage d'azote. On chauffe ensuite sous agitation à 66°C en maintenant le barbotage d'azote et on laisse réagir dans ces conditions pendant 24 heures. En fin de synthèse, on ramène à température ambiante, on évapore le solvant à pression atmosphérique dans le réacteur, puis on distille les restes de mercaptoéthanol en établissant un vide de 10<sup>-2</sup> millibars. On obtient ainsi le télomère sous forme d'huile.

L'indice d'hydroxyle final est de 48,9 ce qui correspond à un poids moléculaire de 1150 pour une fonctionnalité de 1.

La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane donne 4 pics principaux à 1720, 700, 460 et 170.

5    **EXEMPLE 2 :** Préparation d'un macromonomère (M) à terminaison acrylate obtenu à partir du télomère de l'exemple 1

Dans un réacteur de 500ml à agitation centrale, thermomètre, réfrigérant, on introduit 30g de télomère de l'exemple 1 (0,0262 moles), 3,2g triéthylamine et 60g de toluène.

10    Au-dessus du réacteur et contenu dans une ampoule à introduction, on place 2,85g (0,0312 moles) de chlorure d'acryloyle dans 10g de toluène. On refroidit le réacteur à 5°C et on introduit goutte à goutte la solution de chlorure d'acryloyle en maintenant la température inférieure à 10°C. Une fois l'ajout effectué, on laisse revenir sous agitation à température ambiante et on maintient la réaction pendant 18 heures.

15

On filtre la solution obtenue sur fritté pour éliminer le précipité de chlorhydrate de triéthylamine. Le filtrat obtenu est dilué par 500ml de chlorure de méthylène et extrait deux fois à l'eau. Après extraction, la solution est débarrassée du solvant par évaporation sous vide à l'évaporateur rotatif.

20

On obtient ainsi un rendement global de 80% (étape de télomérisation de l'exemple 1 et étape de fonctionnalisation). Le produit se présente sous forme d'huile.

25    La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane donne 4 pics principaux à 1900, 880, 580 et 350.

30    La température de transition vitreuse T<sub>g</sub> théorique de ce macromonomère est inférieure à - 50°C d'après le POLYMER HANDBOOK 3ème édition, Wiley Interscience.

**EXEMPLE 3 :** Préparation d'un télomère poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à terminaison OH et de poids moléculaire 4650

13

On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 1 en utilisant 52,1g d'acrylate d'éthyl-2 hexyle, 100g de tétrahydrofurane, 1g de mercaptoéthanol et 0,45g d'azobisisobutyronitrile.

- 5 L'indice d'hydroxyle final est de 72 ce qui correspond à un poids moléculaire de 4650 pour une fonctionnalité de 1.

**EXEMPLE 4 :** Préparation d'un macromonomère (M) à terminaison acrylate obtenu à partir du télomère de l'exemple 3

10

On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 2 en utilisant :

- dans le réacteur : 30g de télomère de l'exemple 3 (0,0066 moles), 0,78g triéthylamine et 70g de toluène ;
  - dans l'ampoule à introduction, 0,7g (0,0079 moles) de chlorure d'acryloyle dans 10g
- 15 de toluène.

On obtient ainsi un rendement global de 80% (étape de télomérisation de l'exemple 3 et étape de fonctionnalisation). Le produit se présente sous forme d'huile.

- 20 La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique donne 1 seul pic principal correspondant à un poids moléculaire de 4300.

- 25 La température de transition vitreuse  $T_g$  théorique de ce macromonomère est inférieure à  $-50^{\circ}\text{C}$  d'après le POLYMER HANDBOOK 3ème édition, Wiley Interscience.

**EXEMPLE 5 :** Préparation d'un copolymère acrylique greffé à partir du macromonomère (M) de l'exemple 2

30

On réalise le copolymère greffé acrylique à partir de la composition suivante :

- |                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| - Acrylate de tertio-butyle        | 60% en poids |
| - Acide acrylique                  | 20% en poids |
| - Macromonomère (M) de l'exemple 2 | 20% en poids |

14

Dans un réacteur avec agitation centrale, réfrigérant, thermomètre, barbotage d'azote, on introduit 100g du mélange de monomères décrit ci-dessus, 100g d'éthanol et 1ml de tertio-butyl peroxy 2-éthyl hexanoate à 97% (vendu par la société AKZO sous le nom TRIGONOX 21 S). On agite à température ambiante sous barbotage d'azote pour

5 homogénéiser l'ensemble. On porte ensuite au reflux (78°C) sous agitation et barbotage d'azote. On laisse réagir dans ces conditions pendant 18 heures. En fin de synthèse, on revient à température ambiante, on dilue par 50 ml environ d'acétate d'éthyle et on purifie le polymère par précipitation de la solution dans 8 l d'éther de pétrole. On sèche le précipité sous vide à température de 50°C jusqu'à poids constant.

10

Le rendement est de 80%. L'indice d'acide est de 168,5.

La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique donne 1 seul pic principal correspondant à un poids moléculaire

15 de 101 000.

La température de transition vitreuse Tg du squelette, mesurée par DSC (calorimétrie différentielle) est de 73°C.

20 **EXEMPLE 6:** Préparation d'un copolymère acrylique greffé à partir du macromonomère (M) de l'exemple 4

On réalise le copolymère greffé acrylique à partir de la composition suivante :

- |                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| - Acrylate de tertio-butyle           | 60% en poids |
| - Acide acrylique                     | 20% en poids |
| 25 - Macromonomère (M) de l'exemple 4 | 20% en poids |

On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 5.

Le rendement est de 85%. L'indice d'acide est de 180.

30 La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique donne 1 seul pic principal correspondant à un poids moléculaire de 115 400.

La température de transition vitreuse Tg du squelette, mesurée par DSC (calorimétrie différentielle) est de 90°C.

35



**EXEMPLE 7 :** Préparation d'un macromonomère (P) polyisobutylène possédant une terminaison acrylamido

- On part d'un produit commercial vendu sous le nom KEROCOM PIBA par la société qui est un macromonomère polyisobutylène à extrémité amine primaire dont la masse mesurée par chromatographie d'exclusion stérique sur colonnes de microstyragel avec le tétrahydrofuranne comme éluant et des étalons polystyrène est égale à 2000 en sommet de pic GPC. Pour obtenir un macromonomère polymérisable radicalairement, on fait réagir ce polyisobutylène à extrémité amino avec le chlorure d'acryloyle.
- 5
- 10 Dans un réacteur de 500ml à agitation mécanique centrale, thermomètre, réfrigérant, on introduit 50g de macromonomère KEROCOM PIBA (0,05 moles), 6,06 g de triéthylamine (0,06 moles) et 100g de toluène. On agite pour dissoudre les réactifs et on refroidit au bain de glace. Au-dessus du réacteur et contenu dans une ampoule à introduction, on place 5,43 g (0,06 moles) de chlorure d'acryloyle dans 20g de toluène.
- 15 On ajoute cette solution goutte à goutte dans le réacteur sous agitation en maintenant la température du milieu réactionnel entre 0°C et 10°C. A la fin de l'ajout, on laisse remonter la température à 25°C et on maintien dans ces conditions pendant 18 heures.
- 20 On évapore le toluène du milieu réactionnel et on ajoute 300 g de dichlorométhane. On extrait cette solution par une solution aqueuse de NaCl à 100 g/l en utilisant 300 g de solution saline. L'extraction est faite en ampoule. On fait ainsi trois extractions successives dans les mêmes conditions. On récupère au final la phase organique que l'on sèche au  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . On distille ensuite le dichlorométhane à l'évaporateur pour
- 25 obtenir le macromonomère à extrémité acrylamido.

Le rendement obtenu est 72%.

- La masse moléculaire en sommet de pic GPC, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique sur colonnes de microstyragel avec le tétrahydrofuranne comme éluant et des étalons polystyrène est de 2480.
- 30

**EXEMPLE 8 :** Préparation d'un copolymère acrylique greffé à partir du macromonomère (P) de l'exemple 7

16

On réalise le copolymère greffé acrylique à partir de la composition suivante :

- |                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| - Acrylate de tertio-butyle        | 70% en poids |
| - Acide acrylique                  | 20% en poids |
| - Macromonomère (P) de l'exemple 7 | 10% en poids |

5

Dans un réacteur de 1 litre avec agitation mécanique centrale, réfrigérant, thermomètre, barbotage d'azote, on introduit 100g du mélange de monomères décrit ci-dessus, 60g de tétrahydrofurane et 40 g de cyclohexane et 1ml de tertio-butyl peroxy 2-éthyl hexanoate à 97% (vendu par la société AKZO sous le nom TRIGONOX 21 S). On agite à température ambiante sous barbotage d'azote pour homogénéiser l'ensemble. On chauffe ensuite à 78°C sous agitation et barbotage d'azote. On laisse réagir dans ces conditions pendant 18 heures. En fin de synthèse, on revient à température ambiante, on dilue par 200 g environ d'acétate d'éthyle et on purifie le polymère par précipitation de la solution dans 6 l d'éther de pétrole. On sèche le précipité sous vide à température de 45°C jusqu'à poids constant.

10  
15

Le rendement est de 90%. L'indice d'acide est de 167.

La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique donne 1 seul pic principal correspondant à un poids moléculaire de 54 300.

20

La température de transition vitreuse Tg du squelette, mesurée par DSC (calorimétrie différentielle) est de 80°C.

25

**EXEMPLE 9 :** Préparation d'un copolymère acrylique à greffons polyacrylate de butyle

On réalise le copolymère greffé acrylique à partir de la composition suivante :

- |  |              |
|--|--------------|
| - Acrylate de tertio-butyle  | 60% en poids |
| - Acide acrylique  | 20% en poids |
| - Macromonomère Polyacrylate de butyle de Tg -30 de poids moléculaire en nombre 6000 vendu sous le nom AB-6 par TOA GOSSEI | 20% en poids |

30

17

Dans un réacteur de 1 litre avec agitation mécanique centrale, réfrigérant, thermomètre, barbotage d'azote, on introduit 100g du mélange de monomères décrit ci-dessus, 100 g d'éthanol et 1ml de tertio-butyl peroxy 2-éthyl hexanoate à 97% (vendu par la société AKZO sous le nom TRIGONOX 21 S). On agite à température ambiante sous barbotage d'azote pour homogénéiser l'ensemble. On chauffe ensuite à 78°C sous agitation et barbotage d'azote. On laisse réagir dans ces conditions pendant 18 heures. En fin de synthèse, on revient à température ambiante, on dilue par 200 g environ d'acétate d'éthyle et on purifie le polymère par précipitation de la solution dans 6 l d'éther de pétrole. On sèche le précipité sous vide à température de 45°C jusqu'à poids constant.

Le rendement est de 85%. L'indice d'acide est de 162.

La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique donne 1 seul pic principal correspondant à un poids moléculaire de 99 000.

La température de transition vitreuse Tg du squelette, mesurée par DSC (calorimétrie différentielle) est de 80°C.

### EXEMPLES A, B ET C DE COMPOSITION

#### EXEMPLE A : Spray de coiffage en aérosol

##### Composition A :

- |   |  |
|---|--|
| - Copolymère acrylique greffé de l'exemple 5            | 8% en poids M.A.<br>(M.A.matière active) |
| - Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 50% | qsp                                      |
| - Ethanol   | qsp                                      |
|   | 100% en poids                            |

##### Pressurisation :

- |                 |              |
|-----------------|--------------|
| - Composition A | 37% en poids |
| - Diméthyléther | 43% en poids |
| - Pentane       | 20% en poids |

**EXEMPLE B : Spray de coiffage en aérosol****Composition B:**

- Copolymère acrylique greffé de l'exemple 6 5,4% en poids M.A.
- 5 - Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 75% qsp
- Ethanol qsp 100% en poids

**Pressurisation :**

- Composition B 37% en poids
- 10 - Diméthyléther 43% en poids
- Pentane 20% en poids

**EXEMPLE C : Spray de coiffage en flacon pompe**

- 15 - Copolymère acrylique greffé de l'exemple 5 2% en poids M.A.
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 50% qsp
- Ethanol qsp 100% en poids

Les trois compositions A, B et C, après application sur cheveux en finition de coiffure,  
20 apportent une bonne fixation de la chevelure avec une bonne facilité de démêlage et un toucher lisse et agréable après brossage.

**EXEMPLE D : Spray de coiffage en aérosol****Composition D :**

- Copolymère acrylique greffé de l'exemple 8 8% en poids M.A.
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 50% qsp
- Ethanol qsp 100% en poids

**Pressurisation :**

- Composition D 50% en poids
- 30 - Diméthyléther 50% en poids

**EXEMPLE E : Spray de coiffage en aérosol****Composition E :**

- Copolymère acrylique greffé de l'exemple 9 8% en poids M.A.
- 5 - Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 50% qsp
- Ethanol qsp 100% en poids

**Pressurisation :**

- Composition E 50% en poids
- 10 - Diméthyléther 50% en poids

Les deux compositions D et E, après application sur cheveux en finition de coiffure, apportent un bon pouvoir laquant sur les cheveux sans effet de poissage, une bonne facilité de démêlage et une bonne élimination aux shampooings.

## REVENDEICATIONS

1. Utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère greffé dont le squelette (S) est constitué d'un  
5 copolymère hydrophile, de température de transition vitreuse  $T_g$  supérieure à 25°C, obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette au moins un greffon constitué d'un macromonomère (M) hydrophobe et de température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à 25°C.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, selon laquelle les macromonomères (M) greffés sont choisis parmi les macromonomères hydrophobes hydrocarbonés, hydrofluorocarbonés ou fluorocarbonés ayant une température de transition de phase  $T_g$  inférieure à 25°C.
- 15 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, selon laquelle les macromonomères (M) greffés ont une température de transition de phase  $T_g$  inférieure à 10°C et de préférence inférieure ou égale à 0°C.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon laquelle les  
20 macromonomères (M) greffés ont une tension de surface généralement inférieure ou égale à 40 dyne/cm à 20°C.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon laquelle les macromonomères (M) greffés ont un poids moléculaire moyen, mesuré en sommet de  
25 pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 200 à 20 000.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, selon laquelle les macromonomères (M) greffés sont choisis dans le groupe constitué par :
- (a) les polymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle linéaire ou  
30 ramifié en  $C_2$ - $C_{18}$ , de  $T_g$  inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal choisi parmi vinyle, allyle, méthallyle, (méth)acryloyle, éthacryloyle, vinylbenzoyle, vinylbenzyle, alcényle en  $C_1$ - $C_4$ , cycloalcényle en  $C_1$ - $C_6$ , ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;

- (b) les polyoléfines de T<sub>g</sub> inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;
- 5 (c) les polymères vinyliques de T<sub>g</sub> inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;
- (d) les polymères ou copolymères de monomères fluorés ou perfluorés, de T<sub>g</sub> 10 inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;
- (e) les polyesters de T<sub>g</sub> inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à 15 insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation.
7. Utilisation selon la revendication 6, selon laquelle les macromères sont choisis dans 20 le groupe constitué par : les macromonomères de poly(acrylate de butyle) à extrémité monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de butyle) à extrémité monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité monoacrylate ou monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly 25 (acrylate de stéaryle) ou de poly (méthacrylate de stéaryle) ; les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène ; les macromonomères de copolymère poly éthylène/polybutylène ; les macromonomères de polybutadiène ; les macro mono- mères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène hydrogéné ou de 30 polyisoprène hydrogéné ne comportant que 3 ou 4 motifs répétitifs et plus particulièrement l'acrylate ou le méthacrylate de phytol (tétraméthyl 3, 7 11, 15-2 hexadécène-1-ol) ; les homopolymères ou copolymères de (méth)acrylate de perfluoro- alkyle ; les polyesters aliphatiques constitués de longues séquences carbonées.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon laquelle les macromonomères (M) greffés sont présents dans la composition des copolymères de l'invention dans une proportion allant de 1 à 60% en poids par rapport au poids total du copolymère greffé.

5

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le copolymère greffé présente un poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 10 000 à 5 000 000.

10 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le squelette (S) des copolymères de l'invention a une température de transition de phase Tg supérieure ou égale à 35° C.

15 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, selon laquelle le squelette (S) est constitué d'un copolymère obtenu par polymérisation radicalaire :  
(a) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (A) à insaturation éthylénique, et  
(b) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (B) polaires et hydrophiles, à insaturation éthylénique.

20

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, selon laquelle le squelette (S) est constitué d'un copolymère obtenu par polycondensation :  
(a) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (A') polycondensables et éventuellement

25 (b) d'un monomère ou un mélange de monomères (B') polycondensables avec le ou les monomères (A') et portant au moins un groupe fonctionnel hydrophile apportant la solubilité ou la dispersibilité dans l'eau, les milieux alcooliques ou les milieux hydro-alcooliques ; les monomères (A') et (B') étant choisis de telle sorte que la température de transition de phase Tg du squelette (S) soit supérieure à 25°C.

30

13. Utilisation selon la revendication 11, le squelette (S) est un polycondensat choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes ou les polyesteramides.



14. Utilisation selon la revendication 11, selon laquelle les monomères (A) sont choisis par exemple dans le groupe constitué par :

- les esters ou les amides acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés ou cycliques et/ou d'alcools aromatiques ;
- 5 - les esters ou amides vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés ou cycliques et/ou d'alcools aromatiques ;
- les oléfines ;
- les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés ainsi que leurs mélanges.

10

15. Utilisation selon la revendication 11 ou 14, selon laquelle les monomères (A) sont choisis dans le groupe constitué par : le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle , le tertio-butyl acrylamide, l'acétate de  
15 vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle, l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué ou leurs mélanges.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 11, 14 et 15, selon laquelle les monomères (B) sont choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique,  
20 hydrophiles et polaires, anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ou leurs mélanges.

17. Utilisation selon la revendication 16, selon laquelle les monomères (B) anioniques sont choisis dans le groupe constitué par :

- 25 - les monomères comportant au moins une fonction acide, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée ;
- les monomères comportant au moins une fonction acide sulfonique, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée ;
- les monomères comportant au moins une fonction acide phosphorique ou  
30 phosphonique, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

18. Utilisation selon la revendication 17, selon laquelle les monomères (B) anioniques sont choisis parmi les mono acides carboxyliques ; les diacides carboxyliques ou les  
35 anhydrides d'acide ainsi que leurs monoesters ou monoamides ; l'acide vinyl- ou

24

styrène sulfonique ; l'acide acrylamido-2 méthylpropane-2 sulfonique, lesdits monomères étant sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

- 5 19. Utilisation selon la revendication 16, selon laquelle les monomères (B) cationiques sont choisis dans le groupe constitué par : les monomères comportant au moins une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée.
- 10 20. Utilisation selon la revendication 19, selon laquelle les monomères (B) cationiques sont choisis dans le groupe constitué par : le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, le vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium, lesdits monomères étant sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée ou bien sous forme partiellement ou
- 15 totalement quaternisée.
21. Utilisation selon la revendication 16, selon laquelle les monomères (B) amphotères sont choisis dans le groupe constitué par : les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation
- 20 éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile ou par des sultones cycliques.
22. Utilisation selon la revendication 16, selon laquelle les monomères (B) non-ioniques sont choisis dans le groupe constitué par :
- 25 - les (méth)acrylate d'hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;  
- les acrylamides ;  
- la N-vinylpyrrolidone ;  
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol à extrémité hydroxyle ou éther.
- 30 23. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un support cosmétiquement acceptable au moins un copolymère greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

25

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la concentration en copolymère greffé dans les compositions cosmétiques est généralement comprise entre 0,1 et 50%, et de préférence entre 1 et 30% par rapport au poids total de la composition.

5

25. Composition selon la revendication 23 ou 24, caractérisée par le fait que le support cosmétiquement acceptable est de préférence constitué d'eau, d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien d'un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

10

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les solvants organiques cosmétiquement acceptables sont choisis parmi les alcools inférieurs en  $C_1$ - $C_4$ .

15 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait que le copolymère greffé est dissous ou en dispersion dans le support de la composition.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée par le fait qu'elle contient des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les corps gras tels que les huiles minérales, végétales animales ou de synthèse, les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, des solvants organiques, des agents épaississants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des humectants, des agents traitants, des antiperspirants, des agents  
25 alcanisants, des agents acidifiants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des colorants, des pigments, des parfums, des plastifiants, des conservateurs, des polymères organiques anioniques, non-ioniques ou amphotères et les agents propulseurs

30 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition capillaire.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 30, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition pour le soin de la peau.
- 5 32. Utilisation d'un copolymère greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 comme agent filmogène, ou comme additif d'agent filmogène, dans une et pour la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique.
- 10 33. Procédé de traitement des matières kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 23 à 28.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/00335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                   | Relevant to claim No.        |
|------------|--|------------------------------|
| A          | WO 92 16187 A (PROCTER & GAMBLE) 1 October 1992<br>see claim 1<br>see page 9, line 30 - page 12, line 34<br>---      | 1,6,23,<br>28,29             |
| A          | US 4 496 708 A (DEHM DAVID C ET AL) 29 January 1985<br>* ABREGE *<br>see column 5, line 25 - line 35; table 1<br>--- | 1,6,11,<br>13                |
| A          | US B464491 I (PAVLIK ET AL.) 30 March 1976<br><br>see column 2, line 14 - line 65; claims 1,2<br>---<br>-/-          | 1,2,6,<br>11,14,<br>23,29,32 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 1997

Date of mailing of the international search report

12.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

McConnell, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 97/00335

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | WO 96 00562 A (PROCTER & GAMBLE) 11<br>January 1996<br>see page 6, line 35 - page 8, line 29<br>see page 10, line 34 - page 18, line 12<br>--- | 1,6,11,<br>23,29      |
| A          | EP 0 320 218 A (PROCTER & GAMBLE) 14 June<br>1989<br>see page 3, line 40 - page 6, line 14<br>-----  | 1,23                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00335

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9216187 A                              | 01-10-92            | AT 131033 T                | 15-12-95            |
|   |                     | AU 1664992 A               | 21-10-92            |
|   |                     | BR 9205780 A               | 28-06-94            |
|   |                     | CA 2106060 A               | 20-09-92            |
|   |                     | CN 1067174 A               | 23-12-92            |
|   |                     | CZ 9301944 A               | 16-03-94            |
|   |                     | DE 69206609 D              | 18-01-96            |
|   |                     | DE 69206609 T              | 08-08-96            |
|   |                     | EP 0576578 A               | 05-01-94            |
|   |                     | ES 2081106 T               | 16-02-96            |
|   |                     | HU 65875 A                 | 28-07-94            |
|   |                     | JP 6506214 T               | 14-07-94            |
|   |                     | NO 933282 A                | 19-11-93            |
|   |                     | NZ 242025 A                | 28-03-95            |
|   |                     | SK 100493 A                | 07-09-94            |
| US 4496708 A                              | 29-01-85            | AR 241089 A                | 31-10-91            |
|   |                     | AU 579596 B                | 01-12-88            |
|   |                     | AU 3653384 A               | 20-06-85            |
|   |                     | BR 8406376 A               | 08-10-85            |
|   |                     | CA 1227594 A               | 29-09-87            |
|   |                     | EP 0151748 A               | 21-08-85            |
|   |                     | JP 2049021 A               | 19-02-90            |
|   |                     | JP 7113051 B               | 06-12-95            |
|   |                     | JP 1055654 B               | 27-11-89            |
|   |                     | JP 1572664 C               | 20-08-90            |
|   |                     | JP 60144317 A              | 30-07-85            |
|   |                     | OA 7892 A                  | 20-11-86            |
| US B464491 I                              | 30-03-76            | US 4015612 A               | 05-04-77            |
|   |                     | BE 738563 A                | 09-03-70            |
|   |                     | DE 1946405 A               | 09-07-70            |
|   |                     | FR 2017630 A               | 22-05-70            |
|   |                     | GB 1290367 A               | 27-09-72            |
|   |                     | NL 6913246 A               | 11-03-70            |
| WO 9600562 A                              | 11-01-96            | AU 2661295 A               | 25-01-96            |
|   |                     | CA 2193366 A               | 11-01-96            |
|   |                     | EP 0768862 A               | 23-04-97            |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on parent family members

International Application No.

PCT/FR 97/00335

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0320218 A                              | 14-06-89            | AU 2678488 A               | 15-06-89            |
|   |                     | JP 2001713 A               | 08-01-90            |
|   |                     | US 5019377 A               | 28-05-91            |
| -----                                     |                     |                            |                     |



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No  
PCT/FR 97/00335

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A           | WO 92 16187 A (PROCTER & GAMBLE) 1 Octobre 1992<br>voir revendication 1<br>voir page 9, ligne 30 - page 12, ligne 34<br>---   | 1,6,23,<br>28,29              |
| A           | US 4 496 708 A (DEHM DAVID C ET AL) 29 Janvier 1985<br>* ABREGE *<br>voir colonne 5, ligne 25 - ligne 35;<br>tableau 1<br>--- | 1,6,11,<br>13                 |
| A           | US B464491 I (PAVLIK ET AL.) 30 Mars 1976<br><br>voir colonne 2, ligne 14 - ligne 65;<br>revendications 1,2<br>---<br>-/-     | 1,2,6,<br>11,14,<br>23,29,32  |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 Mai 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12.06.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

McConnell, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 97/00335

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
| A   | WO 96 00562 A (PROCTER & GAMBLE) 11<br>Janvier 1996<br>voir page 6, ligne 35 - page 8, ligne 29<br>voir page 10, ligne 34 - page 18, ligne 12<br>--- | 1,6,11,<br>23,29              |
| A   | EP 0 320 218 A (PROCTER & GAMBLE) 14 Juin<br>1989<br>voir page 3, ligne 40 - page 6, ligne 14<br>-----   | 1,23                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. : Internationale No

PCT/FR 97/00335

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9216187 A                                    | 01-10-92               | AT 131033 T                             | 15-12-95               |
|   |                        | AU 1664992 A                            | 21-10-92               |
|   |                        | BR 9205780 A                            | 28-06-94               |
|   |                        | CA 2106060 A                            | 20-09-92               |
|   |                        | CN 1067174 A                            | 23-12-92               |
|   |                        | CZ 9301944 A                            | 16-03-94               |
|   |                        | DE 69206609 D                           | 18-01-96               |
|   |                        | DE 69206609 T                           | 08-08-96               |
|   |                        | EP 0576578 A                            | 05-01-94               |
|   |                        | ES 2081106 T                            | 16-02-96               |
|   |                        | HU 65875 A                              | 28-07-94               |
|   |                        | JP 6506214 T                            | 14-07-94               |
|   |                        | NO 933282 A                             | 19-11-93               |
|   |                        | NZ 242025 A                             | 28-03-95               |
|   |                        | SK 100493 A                             | 07-09-94               |
| US 4496708 A                                    | 29-01-85               | AR 241089 A                             | 31-10-91               |
|   |                        | AU 579596 B                             | 01-12-88               |
|   |                        | AU 3653384 A                            | 20-06-85               |
|   |                        | BR 8406376 A                            | 08-10-85               |
|   |                        | CA 1227594 A                            | 29-09-87               |
|   |                        | EP 0151748 A                            | 21-08-85               |
|   |                        | JP 2049021 A                            | 19-02-90               |
|   |                        | JP 7113051 B                            | 06-12-95               |
|   |                        | JP 1055654 B                            | 27-11-89               |
|   |                        | JP 1572664 C                            | 20-08-90               |
|   |                        | JP 60144317 A                           | 30-07-85               |
|   |                        | OA 7892 A                               | 20-11-86               |
| US B464491 I                                    | 30-03-76               | US 4015612 A                            | 05-04-77               |
|   |                        | BE 738563 A                             | 09-03-70               |
|   |                        | DE 1946405 A                            | 09-07-70               |
|   |                        | FR 2017630 A                            | 22-05-70               |
|   |                        | GB 1290367 A                            | 27-09-72               |
|   |                        | NL 6913246 A                            | 11-03-70               |
| WO 9600562 A                                    | 11-01-96               | AU 2661295 A                            | 25-01-96               |
|   |                        | CA 2193366 A                            | 11-01-96               |
|   |                        | EP 0768862 A                            | 23-04-97               |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dett. Internationale No

PCT/FR 97/00335

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0320218 A                                    | 14-06-89               | AU 2678488 A                            | 15-06-89               |
|   |                        | JP 2001713 A                            | 08-01-90               |
|   |                        | US 5019377 A                            | 28-05-91               |
| -----   |                        |   |                        |